



②① Aktenzeichen: P 35 29 060.9
②② Anmeldetag: 13. 8. 85
④③ Offenlegungstag: 26. 2. 87

⑦① Anmelder:

Süd-Chemie AG, 8000 München, DE

⑦④ Vertreter:

Splanemann, R., Dipl.-Ing.; Reitzner, B., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:

Schneider, Michael, Dipl.-Chem. Dr., 8012
Ottobrunn, DE; Kochloeff, Karel, Dipl.-Ing. Dr., 8052
Moosburg, DE; Maletz, Gerd, Dipl.-Chem. Dr., 8300
Landshut, DE; Wernicke, Hans Jürgen, Dipl.-Chem.
Dr., 8192 Geretsried, DE

⑤⑥ Recherchenergebnisse nach § 43 Abs. 1 PatG:

DE-OS 27 48 471
DE-OS 27 44 688

⑤④ Katalysator zur Verringerung des Stickoxidgehalts von Verbrennungsgasen

Katalysator zur Verringerung des Stickoxidgehalts von
Verbrennungsabgasen, welcher mindestens eines der Me-
talle Ti, Zr, V, W oder Ce in Form eines oder mehrerer ihrer
Oxide enthält. Die wirksame Komponente des Katalysators
ist eine Kombination eines oder mehrerer dieser Oxide mit
einem sauren Alumosilikat mit Schichtstruktur.

1. Katalysator zur Verringerung des Stickoxidgehalts von Verbrennungsabgasen, enthaltend mindestens eines der Metalle Ti, Zr, V, W oder Ce in Form eines oder mehrerer ihrer Oxide, dadurch gekennzeichnet, daß die wirksame Komponente des Katalysators eine Kombination eines oder mehrere dieser Oxide mit einem sauren Alumosilikat mit Schichtstruktur darstellt.
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Atomverhältnis zwischen dem im sauren Alumosilikat enthaltenen Silicium und dem (den) in dem (den) Oxid(en) enthaltenen Metall(en) 0,2 bis 50, vorzugsweise 0,4 bis 25, beträgt.
3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein saures Alumosilikat vom Smektit-, insbesondere vom Montmorillonit-Typ verwendet wird.
4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das saure Alumosilikat durch Behandlung eines schichtsilikathaltigen Ausgangsmaterials mit wäßriger Mineralsäure unter Erniedrigung des Gehalts an Kationen der Hauptgruppen I bis III des Periodensystems erhalten worden ist.
5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Porenvolumens, welcher auf die Poren mit einem Durchmesser von > 80 nm entfällt, mindestens 55% beträgt.
6. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er als Formkörper, insbesondere in Form von Kugeln, Tabletten, Strangpreßlingen, langgestreckten oder flachen Wabenkörpern, Ringen, Wagenrädern oder Sattelkörpern vorliegt.
7. Katalysator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper durch Tablettieren oder Strangpressen, gegebenenfalls unter Beimischung von die Verformbarkeit, die mechanische Festigkeit und/oder die Obeflächenstruktur verbessernden Zusätzen erhältlich sind.
8. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er durch Tränken des sauren Alumosilikats mit einer Lösung, die eines oder mehrere der genannten Metalle in Form von Salzen und/oder Komplexverbindungen enthält, und anschließendes Calciniere erhältlich ist.
9. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er durch Aus- oder Umfällen mindestens einer Verbindung, die eines oder mehrere der genannten Metalle enthält, in Gegenwart einer Suspension des sauren Alumosilikats mit Schichtstruktur, Auswaschen der Fremdionen und anschließendes Calciniere erhältlich ist.
10. Anwendung des Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 9, zur reduktiven Verringerung des Stickoxidgehalts von Verbrennungsabgasen, welche neben den üblichen Abgasbestandteilen auch Schwefeloxide enthalten, wobei als Reduktionsmittel NH_3 verwendet wird.
11. Anwendung nach Anspruch 10 im Temperaturbereich von 200 bis 600°C , vorzugsweise von 270 bis 430°C , und bei einer Raumgeschwindigkeit im Bereich von 500 bis 20 000 Liter Verbrennungsabgas je Stunde und Liter Katalysator.

Die Erfindung betrifft einen Katalysator zur Verringerung des Stickoxidgehalts von Verbrennungsabgasen.

Bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe werden sowohl aus stickstoffhaltigen Komponenten als auch aus dem Luftstickstoff Stickoxide (NO_x) gebildet, welche in die Atmosphäre gelangen und eine ernste Umweltbeeinträchtigung darstellen. Insbesondere die Bildung des photochemischen "Smogs" wird auf NO_x zurückgeführt. Angesichts der während der letzten Jahre ständig gestiegenen NO_x -Emissionen besteht ein großes Interesse daran, den NO_x -Gehalt von Verbrennungsabgasen zu reduzieren.

Es ist bekannt, daß Stickoxide durch NH_3 in N_2 und H_2O überführt werden können und daß diese Reaktion in einem weiten Temperaturbereich ziemlich selektiv ist, d. h. in Gegenwart eines hohen Sauerstoffüberschusses (wie er in Verbrennungsabgasen gewöhnlich vorhanden ist) ohne allzu hohe Ammoniakverluste infolge Oxidation abläuft, so daß nur relativ geringe Mengen an Reduktionsmittel erforderlich sind. Es sind weiterhin bereits verschiedene Katalysatoren für die NO_x -Reduktion mittels Ammoniak bekannt.

So ist z. B. die Verwendung von Molekularsieben zur Katalyse der NO_x -Reduktion mittels NH_3 bekannt. Beispielsweise wird nach der DE-OS 30 00 383 als Katalysator ein Clinoptilolith in der Wasserstoffform verwendet, der durch Ionenaustausch eines natürlich vorkommenden Clinoptiloliths mit einer Ammoniumnitratlösung und anschließendem Waschen mit einer starken Säure erhalten worden ist.

Ferner ist in der DE-OS 33 28 653 ein Katalysator beschrieben, der aus einem keramischen Molekularsieb besteht, dessen Durchlaß-Querschnittsdurchmesser in einer Größenordnung unterhalb des kritischen Moleküldurchmessers von Ammoniak bis oberhalb des kritischen Moleküldurchmessers von Stickstoff liegen.

Die katalytische Aktivität dieser Molekularsiebkatalysatoren ist also durch bestimmte Porenstrukturen bedingt. Bei diesen Katalysatoren besteht die Gefahr, daß bei hohen Reaktionstemperaturen unter der Einwirkung des in Verbrennungsabgasen in hoher Konzentration enthaltenen Wasserdampfes die Kristallstruktur beeinträchtigt wird, während bei tiefen Temperaturen die bereitwillige Absorption des Wasserdampfes zur Verminderung der Aktivität führt. Als schwerwiegender Nachteil erscheint vor allem, daß bei Verwendung von Molekularsieben, wie H-Mordenit und H-Clinoptilolith, der Schadstoff N_2O in beträchtlicher Konzentration gebildet wird, wie z. B. aus der Arbeit von J. R. Kivsky, P. B. Koradla und C. T. Lin. in Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19 (1980) 218, bekannt ist.

Aus der DE-AS 24 10 175 ist ferner ein Katalysator aus Oxiden des Vanadiums, Molybdäns und/oder Wolframs der Stöchiometrie $\text{V}_{12-x}\text{Mo}_x\text{W}_y$ bekannt, wobei x und y durch die Beziehungen $0 \leq x \leq 8, 0 \leq y \leq 5$ und $0,3 \leq (x + y) \leq 8$ festgelegt sind.

Es ist weiterhin aus der DE-AS 24 58 888 ein Verfahren zur reduktiven Zerstörung von Stickoxiden in Abgasen bekannt, bei dem ein Stickoxide, molekularen Sauerstoff und Ammoniak enthaltendes Gasgemisch mit einer Katalysatorzusammensetzung in Berührung gebracht wird, die als wesentliche Bestandteile (A) Titan in Form von Oxiden in einem innigen Gemisch mit (B) Eisen oder Vanadium in Form von Oxiden enthält.

Solche Katalysatoren weisen nun offensichtlich den Nachteil auf, daß die als katalytisch aktiven Komponenten

ten enthaltenen relativ teuren Übergangsmetallverbindungen nur zu einem geringen Grad ausgenutzt werden, da ihre Verteilung nicht optimal ist. Zwar sieht z. B. die genannte DE-AS 24 58 888 vor, die Aktivkomponente durch inerte, feste Träger zu strecken, wodurch die Wirtschaftlichkeit zweifellos verbessert wird, doch besteht bei einer Verdünnung mit inertem Material die Gefahr, daß die katalytische Aktivität stark vermindert wird.

Für die Beurteilung der Eignung eines Verbrennungsmittels kommt bekanntlich vor allem Eigenschaften, wie Porosität und spezifischer Oberfläche, eine hohe Bedeutung zu. Verwendet man z. B. γ - Al_2O_3 oder Kieselgur mit hoher Oberfläche, so ist einerseits eine ausreichende Verteilung der aktiven Komponenten zu erwarten, andererseits muß jedoch mit einer Erniedrigung der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit gerechnet werden, da solche oberflächenreichen Träger vorwiegend mikroporös sind, wodurch die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend wird. Vorwiegend makroporöse Träger, wie α - Al_2O_3 , begünstigen dagegen den Stofftransport, ihre spezifische Oberfläche beträgt jedoch nur wenige m^2/g , so daß die Dispersion der aktiven Komponente nicht ausreichend ist.

Schließlich ist aus der DE-OS 34 38 367 ein Katalysator zur Verringerung des Stickoxidgehalts von Verbrennungsabgasen durch selektive Reduktion bekannt, der aus (A) 80 bis 95 Gew.-% eines schwefeloxidhaltigen katalytischen Oxids, das u. a. durch thermische Behandlung einer wäßrigen Oxidverbindung des Titans oder des Siliciums erhältlich ist, (B) 0 bis 5 Gew.-% eines Vanadiumoxid enthaltenden katalytischen Oxids und (C) 1 bis 15 Gew.-% eines katalytischen Oxids, z. B. des Wolframs, besteht.

Als wesentlich für diesen Katalysator wird die Bildung einer aus SiO_2 und TiO_2 zusammengesetzten Feststoffsäure angesehen, deren Acidität durch die Behandlung mit Schwefelsäure oder Ammoniumsulfat modifiziert wird. Man betrachtet die Feststoffsäureverteilung als maßgeblich für die Steuerung der NH_3 -Adsorption an der Katalysatoroberfläche und damit für die Verbesserung der katalytischen Aktivität.

SiO_2 wird dabei in Form von Kieselgel eingesetzt. Bekanntlich erhält man aus SiO_2 -Solen Kieselgele, welche sich durch hohe BET-Oberflächen bei gleichzeitig hoher Porosität auszeichnen, wobei aber der Makroporenanteil gering ist, was die oben beschriebenen negativen Auswirkungen auf den Stofftransport hat. So zeigt ein typisches kommerzielles Kieselgel folgende Porenverteilung

Porendurchmesser (nm)	Porenvolumen (%)
7,5 — 14	54,3
14 — 80	24,3
80 — 1750	20,6
> 1750	0,8

Es ist außerdem aus der Literatur bekannt, daß die charakteristischen Eigenschaften binärer bzw. ternärer Feststoffsäuren, insbesondere ihre Acidität, stark abhängig sind vom Atomverhältnis der beteiligten Metalle. (M. Itoh, M. Mattori und K. Tanabe, J. Catal. 35 (1974) 225). Man muß folglich annehmen, daß eine hohe katalytische Wirksamkeit auf einen engen Konzentrationsbereich des SiO_2 beschränkt ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen Katalysator für die Verringerung des Stickoxidgehalts von Verbrennungsabgasen bereitzustellen, der ei-

ne optimale katalytische Wirksamkeit bei gleichzeitiger besonders wirtschaftlicher Ausnutzung der wirksamen Bestandteile gewährleistet.

Diese Aufgabe kann überraschenderweise durch einen Katalysator gelöst werden, der mindestens eines der Metalle Ti, Zr, V, W oder Ce in Form eines oder mehrerer ihrer Oxide enthält und der dadurch gekennzeichnet ist, daß die wirksame Komponente des Katalysators eine Kombination eines oder mehrerer dieser Oxide mit einem sauren Alumosilikat mit Schichtstruktur darstellt.

Vorzugsweise beträgt das Atomverhältnis zwischen den im sauren Alumosilikat enthaltenen Silicium und dem (den) in dem (den) Oxid(en) enthaltenen Metall(en) 0,2 bis 50, vorzugsweise 0,4 bis 25.

Gegenstand der älteren deutschen Patentanmeldung P 35 24 160.8 ist ein Katalysator zur Verminderung des Stickoxidgehalts von Verbrennungsabgasen, der als wirksame Komponente ein saures Alumosilikat mit Schichtstruktur enthält. Ein derartiger Katalysator, der u. a. durch Behandlung geeigneter schichtsilikathaltiger Ausgangsmaterialien mit wäßriger Mineralsäure erhalten werden kann, besitzt eine hohe Aktivität für die Reduktion von Stickoxiden mittels Ammoniak zu H_2O und N_2 . Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die Kombination eines sauren Alumosilikats mit Schichtstruktur mit einem oder mehreren Oxiden mindestens eines der vorstehend genannten Metalle eine höhere katalytische Aktivität aufweist als entweder das saure Alumosilikat oder die entsprechenden Metalloxide getrennt.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kann zwar noch keine eindeutige mechanistische Erklärung für diese synergistische Wechselwirkung gegeben werden, doch scheint das Vorliegen der silikatischen Schichtstruktur eine notwendige Voraussetzung zu sein. Die sterischen und elektrostatischen Verhältnisse der Zwischenschichtaktivitäten werden offenbar durch die Anwesenheit der eingebrachten Metalloxide in einer Weise modifiziert, daß die Adsorption des NH_3 mit ihrer für den weiteren katalytischen Prozeß günstigen Bindungsstärke erfolgt. Verwendet man nämlich anstelle des erfindungsgemäßen sauren Schichtsilikats zur Umsetzung mit den Metallkomponenten entweder ein Kieselgel entsprechender BET-Oberfläche oder ein Schichtsilikat, dessen Kristallstruktur durch Hochtemperaturbehandlung zerstört wurde, so resultiert eine deutliche Abnahme der katalytischen Aktivität.

Als weiterer Aspekt der synergistischen Wechselwirkung muß die bimodale Porenstruktur betrachtet werden. Der erfindungsgemäße Katalysator besitzt einmal ein ausgeprägtes Maximum der Porendurchmesserverteilung im Bereich der Makroporen, so daß ein schneller Stoffübergang gewährleistet ist. Als Makroporen bezeichnet man solche mit einem Porendurchmesser von > 80 nm. Der Anteil des Porenvolumens welcher auf Poren mit einem Durchmesser von > 80 nm entfällt, beträgt vorzugsweise mindestens 55%.

Zum anderen stellen in ausreichender Menge vorhandene Mesoporen eine hohe spezifische Oberfläche für die katalytische Umsetzung zur Verfügung. Die Mesoporen haben im allgemeinen einen Porendurchmesser von etwa 14 bis 80 nm.

Unter sauren Alumosilikaten mit Schichtstruktur versteht man zum Beispiel solche vom Smektit-Typ, insbesondere vom Montmorillonit-Typ. Darunter fallen die natürlichen sauren Alumosilikate oder die künstlichen, durch Säurebehandlung von natürlichen neutralen Alu-

mosilikaten mit Schichtstruktur erhaltenen Produkte. In die erste Kategorie fallen zum Beispiel die Fuller-Erden sowie die japanischen sauren Tone. Die Produkte der zweiten Kategorie können durch Behandlung eines neutralen schichtsilikathaltigen Ausgangsmaterials mit wäßrigen Säuren, insbesondere Mineralsäuren, unter Erniedrigung des Gehalts an Kationen der Hauptgruppen I bis III des Periodensystems, erhalten werden.

Die Säurebehandlung zur Überführung der neutralen schichtsilikathaltigen Ausgangsmaterialien in die "sauren" Alumosilikate kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden, wobei vorzugsweise wäßrige Mineralsäuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, verwendet werden. Man kann aber auch organische Säuren, wie Ameisensäure und Essigsäure, verwenden. Die Säurekonzentration liegt im Bereich von 1 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Trockensubstanzgehalt, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 40 Gew.-%. Eine vorhergehende Nachklassierung des Rohmaterials kann sich als vorteilhaft erweisen. Die säurebehandelte Masse wird gegebenenfalls mit angesäuertem Wasser gewaschen, dessen pH-Wert zwischen 1 und 7, vorzugsweise bis zwischen 2 und 4 liegt, und abfiltriert.

Die Säurebehandlung wird im allgemeinen so lange durchgeführt, bis das Alumosilikat ein Ionenaustauschvermögen von etwa 30 bis 150 mVal/g hat. Da dieses leicht bestimmbar ist, hat man eine gute Möglichkeit, den Katalysator den jeweiligen Bedingungen anzupassen.

Als Ausgangsverbindungen für die Metalloxid-Komponente des erfindungsgemäßen Katalysators verwendet man einmal die entsprechenden Metalloxide und zum anderen die in die Metalloxide überführbaren Substanzen, z. B. die Metalle, die Hydroxide und insbesondere die Salze, Komplexverbindungen und/oder die Sauerstoffsäuren bzw. die von diesen Säuren abgeleiteten Salze. Diese können gegebenenfalls zusammen mit einem als Reduktionsmittel und/oder Komplexbildner wirkenden Zusatz verwendet werden.

Cer kann z. B. ausgehend von Ce_2O_3 , CeO_2 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$ und $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ eingesetzt werden. Geeignete Ausgangsstoffe für Zirkonoxid sind neben den Oxidhydraten z. B. die Zirkon- und Zirkonylsalze, wie $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, ZrCl_4 , ZrOCl_2 und $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$.

Als Ausgangssubstanzen für die Wolframkomponente eignen sich z. B. Wolframoxide, wie WO_3 , $\text{W}_{10}\text{O}_{28}$, W_4O_{11} , WO_2 , Mono- und Polywolframsäuren, Heteropolysäuren, Wolframate, Wolframhalogenide und -oxyhalogenide.

Im Falle des Vanadiums stellen u. a. V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 und VO geeignete Ausgangsverbindungen dar, sowie Ortho- und Polyvanadinsäure, bzw. -vanadate, Vanadiumhalogenide und -oxyhalogenide, wie z. B. VOCl_3 , verschiedene Vanadium- bzw. Vanadylsalze.

Geeignete Titanverbindungen sind neben den Oxiden und Oxidhydraten die Titan- oder Titanylsalze, insbesondere die Halogenide und die Sulfate. Vorzugsweise wird Titanylsulfat verwendet. Es können auch metallorganische Verbindungen verwendet werden, z. B. Ester der Titansäure, wie Isopropyltitanat.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind beispielsweise durch Tränken des sauren Alumosilikats mit einer Lösung, die eines oder mehrere der genannten Metalle in Form von Salzen und/oder Komplexverbindungen enthält, und anschließendes Calcinieren erhältlich.

Ferner können die erfindungsgemäßen Katalysatoren durch Aus- oder Umfällen mindestens einer Verbindung, die eines oder mehrere der genannten Metalle

enthält, in Gegenwart einer Suspension des sauren Alumosilikats, Auswaschen der Fremdionen und anschließendes Calcinieren erhalten werden.

Auf diese Weise erreicht man eine nahezu optimale Dispersion der Metalloxidkomponente im Kristallgitter des sauren Alumosilikats mit Schichtstruktur.

Besteht die Metalloxidkomponente aus mehreren Metalloxiden, so können die jeweiligen Ausgangsverbindungen entweder gemeinsam oder in mehreren Arbeitsgängen nacheinander gefällt werden, wobei die Reihenfolge der Fällungsschritte in der Regel die katalytische Aktivität beeinflusst und im Einzelfall optimiert werden muß. Es kann sich allerdings auch als zweckmäßig erweisen, das Schichtsilikat, gegebenenfalls nach einem oder mehreren Fällungsschritten, mit der Lösung einer entsprechenden Übergangsverbindung zu imprägnieren. Die Imprägnierung kann dabei sowohl vor als auch nach der Formgebung und der Calcinierung des Katalysators erfolgen. Nach einer anderen Variante werden die Metallverbindungen bzw. ein Teil derselben durch inniges mechanisches Vermischen (z. B. durch Vermahlen in einer Kugelmühle) mit dem Schichtsilikat kontaktiert.

Der erfindungsgemäße Katalysator liegt in der Regel als Vollmaterial vor, d. h. es wird kein inerter Träger verwendet. Der Katalysator liegt üblicherweise als Formkörper vor, insbesondere in Form von Kugeln, Tabletten, Strangpreßlingen, langgestreckten oder flachen Wabenkörpern (letztere werden als "Kanalgitter" bezeichnet), Ringen, Wagenrändern oder Sattelkörpern.

Diese Formkörper können z. B. durch Tablettieren oder Strangpressen der Katalysatormasse erhalten werden, wobei gegebenenfalls Zusätze, die die Formbarkeit verbessern, beigemischt werden können. Derartige Zusätze sind beispielsweise Graphit oder Aluminiumsteatit. Es können auch Zusätze, die die Oberflächenstruktur verbessern, beigemischt werden. Hierbei handelt es sich z. B. um organische Substanzen, die bei der anschließenden Calcinierung unter Zurücklassung einer porösen Struktur verbrennen.

Die Verwendung von Zusätzen, die die Verformbarkeit verbessern, ist nicht unbedingt erforderlich, da das als Ausgangsmaterial verwendete Alumosilikat, auch wenn es in einer innigen Vermischung mit der Metalloxidkomponente vorliegt, eine plastische Verformbarkeit besitzt. Es können aber noch neutrale Bentonite oder andere Bindemittel, wie Kaolin oder Zemente, zugesetzt werden. Die Formgebung erfolgt im allgemeinen unter Zusatz von Wasser oder organischen Lösungsmitteln, z. B. von ein- oder mehrwertigen Alkoholen.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren werden in der Regel nach erfolgter Formgebung getrocknet und bei Temperaturen von etwa 200 bis 700°C, vorzugsweise von 300 bis 550°C calciniert.

Durch die Calcinierung wird der Katalysator aktiviert und erreicht auf diese Weise seine vorteilhaften Eigenschaften, insbesondere wenn die vorstehend angegebenen Temperaturbereiche eingehalten werden.

Typische Arbeitsweisen bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren sind in den Beispielen beschrieben.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Anwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren zur reduktiven Verringerung des Stickoxidgehalts von Verbrennungsabgasen, welche neben den üblichen Abgasbestandteilen auch Schwefeloxide (SO_x) enthalten, wobei als Reduktionsmittel NH_3 verwendet wird.

Bei der Reduktion mit NH_3 wird der Stickoxidgehalt

der Verbrennungsabgase dadurch verringert, daß sich N_2 und H_2O bilden. Als Stickoxide (NO_x) werden die verschiedenen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs bezeichnet, wie z. B. NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 ; es handelt sich jedoch vorwiegend um NO und NO_2 , wobei NO überwiegt.

Die NO_x -Konzentration der zu reinigenden Abgase kann in weiten Grenzen variieren; sie liegt im allgemeinen im Bereich von 100 Vol-ppm bis 5 Vol.-%. Das molare Verhältnis $NH_3:NO_x$ beträgt im allgemeinen 0,3 bis 3, vorzugsweise 0,6 bis 1,5, und kann durch regelungstechnische Maßnahmen in der Weise eingestellt werden, daß maximale NO_x -Umsätze bei möglichst niedrigem NH_3 -Schlupf erzielt werden. Das NH_3 kann sowohl gasförmig als auch in Form einer wäßrigen Lösung eindosi- 10

ert werden. Für die Entstickungsreaktion eignen sich prinzipiell sämtliche üblicherweise für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen verwendete Reaktoren, sofern die Konstruktionsmerkmale des Reaktors den Durchsatz entsprechend hoher Rauchgasvolumenströme gestatten. Zulässige Raumgeschwindigkeiten (RG) liegen im Bereich von 500 bis 20 000, vorzugsweise zwischen 1000 und 15 000 Liter Gas je h und Liter Katalysator, wobei diese Raumgeschwindigkeiten sich auf ein Gas bei 0°C und 1 bar beziehen. Die Raumgeschwindigkeit wird nachstehend de Einfachheit halber mit der Dimension h^{-1} bezeichnet. Geeignete Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von etwa 200 bis 600°C, vorzugsweise von 270 bis 430°C. Bei erheblich höheren Temperaturen kann eine Oxidation des Ammoniaks durch den im Abgas enthaltenen Sauerstoff stattfinden, wodurch der Ammoniak der Reaktion mit den Stickoxiden entzogen wird, so daß der Entstickungsgrad sinken kann.

Im folgenden werden typische Beispiele für die Herstellung und Anwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren aufgeführt.

Die Wirksamkeit der Katalysatoren hinsichtlich der Beseitigung von Stickstoffoxiden aus Gasgemischen, welche u. a. auch Sauerstoff und Schwefeloxide enthalten, wird festgestellt durch Kontaktieren des Katalysators mit einem Gasstrom, welcher durch ein diesen Katalysator als Schüttgut enthaltendes, von außen elektrisch beheiztes Rohr geleitet wird. Das verwendete Gasgemisch hat folgende Zusammensetzung:

O_2 2 Vol.-%
 H_2O 10 Vol.-%
 NO 750 Vol-ppm
 NO_2 50 Vol-ppm
 NH_3 800 Vol-ppm
 SO_2 950 Vol-ppm
 SO_3 50 vol-ppm
 N_2 Differenz bezüglich 100 Vol.-%.

Die Konzentration der Komponenten NO und NO_2 im Gasgemisch wurde vor und nach dem Passieren der Katalysatorschüttgutschicht durch einen geeichten Analysator (Chemolumineszenzverfahren) kontinuierlich gemessen. Als Maß für die Wirksamkeit der Katalysatoren bezüglich der Reduktion der Stickoxide dient die Angabe der Umsatzgrade der Komponenten NO und NO_2 nach Einstellung des stationären Zustandes, definiert durch die folgenden Beziehungen:

$$NO\text{-Umsatz } (U_{NO}) = \frac{C_{NO}^E - C_{NO}^A}{C_{NO}^E} \cdot 100 (\%)$$

$$NO\text{-Umsatz } (U_{NO_2}) = \frac{C_{NO_2}^E - C_{NO_2}^A}{C_{NO_2}^E} \cdot 100 (\%)$$

Dabei bezeichnen die Symbole C_{NO} und C_{NO_2} die Konzentrationen von NO und NO_2 , wobei sich die Superskripte E und A auf den Zustand des Gasgemisches vor bzw. nach Passieren des Katalysators beziehen.

Beispiel 1

In eine Suspension von 172 g H-Montmorillonit in 5 l Wasser trägt man 320 g (2 Mol) $TiOSO_4$ ein und neutralisiert unter Rühren mit halbkonzentriertem Ammoniak. Der Feststoff wird abgesaugt, sulfatfrei gewaschen und mit einer Lösung von 2,4 g (20,5 m Mol) NH_4VO_3 , 4 g Oxalsäuredihydrat und 16,5 g (5,6 m Mol) Ammoniummetawolframat in 50 ml H_2O sowie 10 ml Glycerin 1 h in einer Kugelmühle vermahlen. Die erhaltene Masse wird zu Strangpreßlingen von 3 mm Durchmesser extrudiert, 2 h bei 150°C getrocknet und anschließend 4 h bei 450°C calciniert. Der auf diese Weise hergestellte Katalysator enthält die Metalle Si, Ti, W und V im Atomverhältnis 108 : 106 : 3,5 : 1. Das nach der Hg-Penetrationsmethode bestimmte Porenvolumen beträgt 0,68 ml/g und weist die folgende Verteilung auf:

Durchmesser (nm)	Volumen (%)
1750	3,8
80 — 1750	57,0
14 — 80	20,3
7,5 — 14	19,0

Die auf eine Länge von ca 5 mm zerkleinerten Strangpreßlinge (3 mm Durchmesser) werden einem Wirksamkeitstest unter den beschriebenen Bedingungen unterzogen (RG : 5000 h^{-1})

T (°C)	U_{NO} (%)	U_{NO_2} (%)
300	97	100
350	97	100
400	95	100

Beispiel 2

380 g $TiCl_4$ werden mit 2 l Eiswasser hydrolysiert. Man trägt 170 g H-Montmorillonit ein und neutralisiert mit halbkonzentriertem Ammoniak. Der Feststoff wird abgesaugt, bei 60°C chloridfrei gewaschen und auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise weiterverarbeitet. Man erhält die folgenden NO_x -Umsätze:

T (°C)	U_{NO} (%)	U_{NO_2} (%)
300	94	100
350	96	100
400	96	100

Vergleichsbeispiel

5 l einer schwefelsauren Lösung von 320 g $TiOSO_4$ werden ohne Zusatz des sauren Montmorillonits mittels halbkonzentriertem Ammoniak neutralisiert. Das Ti-

tanoxidhydrat wird abgesaugt und sulfatfrei gewaschen; dann setzt man die Präparation wie in Beispiel 1 beschrieben fort. Der auf diese Weise hergestellte, nicht erfindungsgemäße Katalysator enthält die Metalle Titan, Wolfram sowie Vanadium im Atomverhältnis 106 : 3,5 : 1 und weist die folgende Porenverteilung auf:

Durchmesser (nm)	Volumen (%)	
1750	4,8	10
80 - 1750	41,2	
14 - 80	29,3	15
7,5 - 14	24,5	

Im Aktivitätstest werden folgende Umsätze ermittelt:

T (°C)	U _{NO} (%)	U _{NO₂} (%)	
300	88	100	20
350	89	100	25
400	88	100	

Der in den Beispielen 1 und 2 verwendete H-Montmorillonit wurde wie folgt erhalten:

2 kg einer durch Hydroklassieren in wäßriger Suspension erhaltenen Rohbentonitfraktion der Korngröße = 50 µm werden mit 8 Liter einer wäßrigen HCl-Lösung 6 Stunden bei 80°C gerührt. Der HCl-Gehalt betrug ca. 21 Gew.-%, bezogen auf die Trockensubstanz. Man saugt ab und wäscht den Filterkuchen reichlich mit angesäuertem Wasser (mittels HCl auf pH 3,5 eingestellt).

40

45

50

55

60

65